

Nonaqueous-electrolyte secondary battery

Patent Number: ☐ EP0996179
Publication date: 2000-04-26
Inventor(s): HARA TOMITARO (JP); HATAZAWA TSUYONOBU (JP); HATSUTA KAZUHITO (JP)
Applicant(s): SONY CORP (JP)
Requested Patent: ☐ JP2000133218
Application Number: EP19990121063 19991021
Priority Number(s): JP19980303086 19981023
IPC Classification: H01M2/06; H01M2/08; H01M2/30; H01M10/40; H01M2/02
EC Classification: H01M2/02E2D, H01M2/02B4B, H01M2/06, H01M2/08, H01M10/40B
Equivalents: CN1254193, KR2000029239, ☐ US6316140
Cited Documents: EP0852404; EP0938145; EP0862227; WO9724771

Abstract

A nonaqueous-electrolyte secondary battery (1) is disclosed which is capable of maintaining satisfactory adhesiveness of leads (3,4) of terminals of electrodes in heat-welded portions of a case (2) of the nonaqueous-electrolyte secondary battery without deterioration of the moistureproofing characteristics. A battery element is accommodated in a case constituted by laminated films such that the battery element is encapsulated by heat welding. Leads of terminals of electrodes electrically conducted with the electrodes which constitute the battery element are exposed to the outside portion of the nonaqueous-electrolyte secondary battery through heat-welded portions. Portions of the leads of the terminals of the electrodes corresponding to the heat-welded portions are coated with an olefine adhesive layer containing a titanate coupling material and a coating layer made of resin which is the same as resin which forms the innermost

layer of each of the laminated films. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-133218
(P2000-133218A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M	2/06	H 0 1 M	2/06 K 5 H 0 0 3
	2/02		2/02 K 5 H 0 1 1
	2/08		2/08 K 5 H 0 2 2
	2/30		2/30 B 5 H 0 2 9
	4/58	4/58	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-303086	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成10年10月23日(1998. 10. 23)	(72)発明者	畠沢 剛信 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72)発明者	八田 一人 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74)代理人	100067736 弁理士 小池 晃 (外2名)

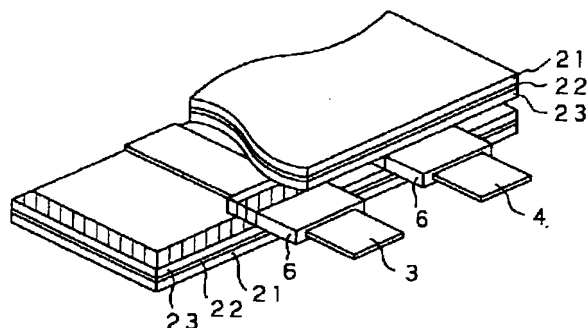
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 外装材の熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保する。

【解決手段】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を収容し、熱溶着により封入するとともに、電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードを熱溶着部を介して外装材の外部に露出させる。このとき、電極端子リードの熱溶着部に対応する位置を、チタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されるとともに、上記電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードが熱溶着部に挟まれて外装材の外部に露出されてなる非水電解質二次電池において、
上記電極端子リードのうちの少なくともいずれか1本は、上記熱溶着部に対応してチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 上記チタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されてなる電極端子リードは、負極用の電極端子リードであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 上記負極用の電極端子リードがニッケルよりなることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記オレフィン系接着剤層におけるチタネート系カップリング剤の含有量が0.3～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 上記オレフィン系接着剤層の厚みが0.5～100 μ mであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 上記被覆層の厚みが1～100 μ mであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 上記電池素子を構成する電解質が、マトリクス高分子及びリチウム塩を含むゲル電解質又は固体電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 上記マトリクス高分子が、ポリビニリデンフルオライド及び／又はビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 上記電池素子を構成する負極は、リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料を含む負極であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 上記リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料が炭素材料であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 上記電池素子を構成する正極は、リチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を収容してなる非水電解質

二次電池に関するものであり、特に、電極端子リードの外装材との熱溶着部の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池、なかでも非水電解質二次電池（いわゆるリチウムイオン電池）について、薄型や折り曲げ可能な電池の研究開発が活発に進められている。

【0003】このような形状自在な電池の電解質として固体化した電解液の研究は盛んであり、特に可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状の電解質や高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質が注目を浴びている。

【0004】一方で、こうした電池の薄型軽量というメリットを生かすべく、プラスチックフィルムやプラスチックフィルムと金属を張り合わせたいわゆるラミネートフィルムを用いて封入するタイプの電池が種々検討されている。このような電池では、いかにして金属管同等以上の密封信頼性を確保できるかが重要な課題の一つとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような要求に対して、例えば特開昭56-71278号公報において、シート状電池封入体から外部へ電極端子を取り出す際、予めリード線に樹脂被覆したものをを用いて密封性の向上を図る試みが提案されている。

【0006】また、特開平3-62447号公報では、封入体のシール部分の樹脂にアクリル酸変性のポリエチレン、もしくはアクリル酸変性のポリプロピレンを使用することで密着性の向上を図る試みが提案されている。

【0007】さらに、特開平9-288998号公報では、シート状電池封入体から外部へ電極端子を取り出す際、予めリード線にマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂被覆したものをを用い、封入体のシール部分の樹脂にもマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂を使用することで密着性の向上を図る試みも提案されている。

【0008】しかしながら、特開昭56-71278号公報記載の方法では、電池封入体が樹脂単体で形成されているため水分が樹脂を透過して侵入したり、電解液が樹脂を透過して揮発することを免れず、有機溶媒系の固体電解質を利用した電池への使用に適さない。

【0009】また、特開平3-62447号公報や特開平9-288998号公報記載の方法では、電極端子金属との密着性の向上を図るために、樹脂全体の極性を上げてしまっており、密着性自身は向上するものの同時に水分との親和性も上がってしまい、結局、長期的には水分が侵入し易くなるという問題を免れない。

【0010】本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案

されたものであり、外装材の熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保すること目的とし、これにより防湿機能に優れ、充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されるとともに、上記電池素子を構成する各電極と導通される電極端子リードが熱溶着部に挟まれて外装材の外部に露出されてなる非水電解質二次電池において、上記電極端子リードのうちの少なくともいずれか1本は、上記熱溶着部に対応してチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆されていることを特徴とするものである。

【0012】電極端子リードの熱溶着部に対応する位置をチタネート系カップリング剤を含むオレフィン系接着剤層で被覆することにより、金属材料よりなる電極端子リードの樹脂材料に対する密着性が大幅に改善される。

【0013】このオレフィン系接着剤層は、電極端子リードに対応する部分にのみ設けられているので、水分に対する親和性が上がるのは極めて僅かな部分であり、水分の侵入はほとんど回避することができる。

【0014】また、オレフィン系接着剤層の外側をさらにラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂よりなる被覆層により被覆することにより、外装材と一体化して密着性がさらに良好なものとなるとともに、上記オレフィン系接着剤層を覆うことになり、結果としてこの部分からの水分の侵入が大幅に抑制される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解質二次電池の構成について、図面を参照しながら説明する。

【0016】本発明の非水電解質二次電池は、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池であり、図1及び図2に示すように、正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質、またはゲル状電解質を配設してなる電池素子1をラミネートフィルムよりなる外装材2に収容し、周囲を熱溶着することにより封入されてなるものである。

【0017】上記電池素子1には、電池素子1を構成する負極と電氣的に接続される負極端子リード3、及び正極と電氣的に接続される正極端子リード4が設けられており、これら負極端子リード3、正極端子リード4は、外装材2の外方へと引き出されている。

【0018】そして、本発明の非水電解質二次電池においては、電池素子1を封入する際に、外装材2の熱溶着部に挟まれて外装材2の外部に露出する負極端子リード

3、正極端子リード4は、少なくともラミネートフィルムに挟持され熱溶着される部分が、耐透湿性を損なうことなく端子金属との十分な密着性及びラミネートフィルム最内層との十分な密着性を得るために、チタネート系カップリング剤を含んだオレフィン系接着剤層及び上記ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂で被覆されている。

【0019】この構造を図3に示す。外装材2は、例えば外装保護層21、アルミニウム層22、熱溶着層（ラミネート最内層）23の3層からなり、周囲を熱溶着することにより封止される。したがって、外装材2の周囲が所定の幅で熱溶着部2aとされ、この部分の熱溶着層23同士が互いに熱溶着されることになる。

【0020】したがって、上記負極端子リード3や正極端子リード4は、この熱溶着部2aを横切って外装材2の外部に引き出される。

【0021】本発明では、これら負極端子リード3や正極端子リード4の上記熱溶着部2aに対応する位置に、オレフィン系接着剤層5及び被覆層6を被覆形成する。図4は、負極端子リード3を例に、この被覆構造を示すものであり、負極端子リード3は、先ずオレフィン系接着剤層5により被覆され、さらにその外側が外装材2を構成するラミネートフィルムの最内層（熱溶着層23）と同じ樹脂よりなる被覆層6により被覆されている。

【0022】上記オレフィン系接着剤層5に用いるオレフィン系樹脂としては、一般に市販されている耐湿グレードのポリエチレン、ポリプロピレンや変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンなど、各種オレフィン系樹脂を使用することができる。また、例えば住友化学社製、商品名ボンダインや出光石油化学社製、商品名ポリタックなどに代表されるような接着性ポリオレフィン樹脂を使用しても良い。またこれらの2種以上を混合して使用しても良い。これらをトルエンなどの溶剤に希釈して溶液とし、電極端子リード表面に刷毛やディスペンサー等で塗布した後、加熱乾燥するなどの手法でオレフィン系接着剤層5を形成することができる。

【0023】このオレフィン系接着剤層5に、以下に例示するようなチタネート系カップリング剤を適量混合することで、耐透湿性を損なうことなく端子金属との十分な密着性及びラミネートフィルム最内層樹脂との十分な密着性を得ることがさらに確実となる。

【0024】上記チタネート系カップリング剤としては、例えばジイソプロポキシシビス（エチルアセトアセート）チタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラメトキシチタン等、一般式 $Ti(OR)_4$ （Rは炭化水素）で表されるテトラアルコキシチタン化合物、もしくは、これらとカルボン酸無水物との反応で得られるアシレート化合物が挙げられる。

【0025】あるいは、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、イソプロポキシ（2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト）チタン、ジ（2-エチルヘキソキシ）ビス（2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト）チタン、ジ-n-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタン、ヒドロキシビス（ラクタト）チタン等、一般式 $(HOY)_2Ti(OR)_2$ 又は $(H_2NYO)_2Ti(OR)_2$ （Y, Rは炭化水素）で表されるチタンキレート化合物が挙げられる。

【0026】もしくは、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ-n-ドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリロイルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル, アミノエチル）チタネート等のチタン化合物やアルコキシポリチタニルアシレート化合物等の中から選ばれる一種類、もしくは2種類以上の混合物で構成されるようなチタネート系カップリング剤を挙げることができる。

【0027】これらチタネート系カップリング剤の1種、もしくは2種以上を混合して上記オレフィン系接着剤層5に配合すればよい。

【0028】一方、上記オレフィン系接着剤層5上に被覆される被覆層6には、ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂が用いられ、一般に市販されている耐湿グレードのポリエチレン、ポリプロピレンや変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンなど各種オレフィン系樹脂を使用することができる。接着法としては上記オレフィン系樹脂のフィルムを用いて熱圧着、熱溶着しても良いし、インサート成形等の手法をもって形成しても良い。

【0029】電極端子リード（負極端子リード3、正極端子リード4）は、正負極それぞれの集電体に接合されており、材質としては、正極端子リード4は、高電位で溶解しないものとして、アルミニウム、チタン、もしくはこれらの合金などが望ましい。負極端子リード3は、銅またはニッケル、またはこれらの合金などが使用できる。

【0030】特に、ニッケル等よりなる負極端子リード3において密着性が問題になることから、場合によって

は負極端子リード3にのみオレフィン系接着剤層5や被覆層6を設けるようにしてもよい。

【0031】ラミネートフィルムの最内層には、耐電解液性および耐透湿性が要求される。これらを満たす材料としては、ポリエチレンやポリプロピレンもしくはこれらの各種変性品が好ましいが、このような樹脂は、電極端子の金属との密着性に乏しい。単に金属との密着性を向上するのであれば、アクリル酸変性やマレイン酸変性またはアイオノマー化などで極性を上げた樹脂を使用する手段もあるが、このような手法で極性を上げると、これに付随して水分との親和性も上がってしまうため、得られるものは初期の密着性だけであり、経時的には無変性品以上に水分が侵入し、密着性自身も低下して最後には多量の水分を透過してしまう。したがって、電極端子の金属との密着性を得るために、電極端子リード上に設ける樹脂やラミネートフィルムの最内層にこのような極性改善されたオレフィン系樹脂を使用するのは得策ではない。

【0032】本発明では、チタネート系カップリング剤が適量配合された、耐湿性を損なわずに金属との密着性が改善された接着剤層5が、電極端子リードの金属上に形成されているので、水分透過の極めて小さい、電極端子リードの金属とラミネートフィルムの最内層のオレフィン樹脂との接着状態を得ることができる。

【0033】さらには、上記接着剤層5がラミネートフィルムの最内層と同等の樹脂（被覆層6）で被覆されているので、オレフィン系接着剤が使用前に吸湿することを抑えることも可能であり、ラミネートフィルムの最内層である極性改善をしていない耐湿性の高い樹脂との強固な熱溶着を得ることができる。

【0034】ここで、オレフィン系接着剤は、オレフィン系樹脂にチタネート系カップリング剤を0.3~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%含有して構成される。

【0035】チタネート系カップリング剤が0.3重量%以下では接着性が改善されない。20重量%以上では、カップリング剤の凝集が強く、脆弱な接着剤層になってしまう。強固な接着性を得るには0.5重量%以上が好ましく、均一な材質を得るためには10重量%以下が好ましい。

【0036】上記チタネート系カップリング剤を含有したオレフィン系接着剤層5の厚みが0.5μm以下では、接着性が改善されない。100μm以上では接着層の機械強度が保てない。1μm以下では均一に層を形成する作業が困難であり、50μm以上では接着層からの透湿量が無視できなくなる。

【0037】チタネート系カップリング剤を含有したオレフィン系接着剤層5上に形成される、ラミネートフィルムの最内層と同じ樹脂からなる被覆層6の厚みは1μm以上100μm以下、より好ましくは5μm以上50

μm 以下である。1 μm 以下では、オレフィン系接着剤層5に対する使用前の防湿機能を果たせない。100 μm 以上では、この層からの透湿量が無視できなくなる。

【0038】この層をオレフィン系接着剤層5上に形成する際に簡便で確実な手法として熱溶着を用いることができるが、5 μm 以下では溶着の際に厚み変動して1 μm 近くになってしまうことを考慮すると、5 μm 以上がより好ましい。また、この層はオレフィン系接着剤層5とラミネートフィルム最内層との仲介層であることを考えると不必要に厚くすることは意味がなく、また熱溶着時の電熱ロスなどを考慮すると50 μm 以下が好ましい。

【0039】一方、上記電池素子1であるが、例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池を考えた場合、高分子固体電解質に使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどもしくはフッ素系ポリマーとして、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)などおよびこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0040】正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル状電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、(ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤)からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル状電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

【0041】ゲル状電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上～30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の成分として用いることができる。

【0042】ゲル状電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル状電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0043】高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物として

は、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系、ポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0044】このようなゲル状電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物(塩)としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】たとえば、塩化リチウム臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドリチウム、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等を挙げることができる。

【0046】これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中で LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0047】リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状電解質なら、可塑剤中に0.1～3.0モルで実施できるが、好ましくは0.5から2.0モル/リットルで用いることができる。

【0048】本発明の電池は、上記のような炭酸エステルを含むゲル状電解質もしくは固体電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成することができる。

【0049】すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0050】正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物

質として用いて構成することができる。たとえばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 LiMO_2 （式中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上1.10以下である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0051】

【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

【0052】サンプル電池の作製

まず、負極を次のように作製した。

【0053】粉碎した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

【0054】一方、正極を次のように作製した。

【0055】正極活物質（ LiCoO_2 ）を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比率で混合し、空气中、 900°C で5時間焼成した。次に、得られた LiCoO_2 91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを

混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

【0056】さらに、ゲル状電解質を次のようにして得た。

【0057】負極、正極上に炭酸エチレン（EC）42.5重量部、炭酸プロピレン（PC）42.5重量部、 LiPF_6 15重量部からなる可塑剤30重量部に、重量平均分子量Mw60万のポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部、そして炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

【0058】ゲル状電解質を塗布した負極、及び正極をゲル状電解質側をあわせ、圧着することで面積 $2.5\text{cm} \times 4.0\text{cm}$ 、厚さ0.3mmの平板型ゲル状電解質電池を作製した。

【0059】極板の活物質層が塗工されていない部分（正極はアルミ箔、負極は銅箔）上にアルミニウムからなる正極端子リード及びニッケルからなる負極端子リードを溶接した後、ラミネートフィルムからなる封入体に挿入し、 200°C 、10秒の条件でシール機によりシール幅5mmで熱融着し、試験電池とした。

【0060】実施例及び比較例

表1に示すように、それぞれ材料構成、チタネートカップリング剤含有量、端子リード上の接着剤層の厚み、接着剤層上に被覆したオレフィン樹脂（被覆層）の厚み、処理を施した端子を設定し、上記試験電池の作製の項の記載に準じて試験電池を作製した。

【0061】正極もしくは負極の一方のみに処理を施した場合、他方の電極には接着剤を用いずにラミネートフィルム最内層と同様の樹脂フィルムだけをあらかじめ熱溶着した。

【0062】

【表1】

	材料構成	カップリング剤 含有量 (wt%)	端子リード上の 接着剤層の厚み (μm)	接着剤層上に被覆 したオレフィン樹 脂の厚み (μm)	処理を施した 端子
実施例 1	A-イ	3	15	15	正極用 A1 のみ
実施例 2					負極用 Ni のみ
実施例 3					正負両極
実施例 4	A-ロ	7	3	30	正極用 A1 のみ
実施例 5					負極用 Ni のみ
実施例 6					正負両極
実施例 7	A-ハ	5	10	20	正極用 A1 のみ
実施例 8					負極用 Ni のみ
実施例 9					正負両極
実施例 10	B-イ	5	10	15	正極用 A1 のみ
実施例 11					負極用 Ni のみ
実施例 12					正負両極
実施例 13	B-ロ	8	10	20	正極用 A1 のみ
実施例 14					負極用 Ni のみ
実施例 15					正負両極
実施例 16	B-ハ	4	15	20	正極用 A1 のみ
実施例 17					負極用 Ni のみ
実施例 18					正負両極
実施例 19	C-イ	4	15	20	正極用 A1 のみ
実施例 20					負極用 Ni のみ
実施例 21					正負両極
実施例 22	C-ロ	7	7	30	正極用 A1 のみ
実施例 23					負極用 Ni のみ
実施例 24					正負両極
実施例 25	C-ハ	2	10	15	正極用 A1 のみ
実施例 26					負極用 Ni のみ
実施例 27					正負両極
比較例 1	A-イ	3	15	150	正負両極
比較例 2				1	
比較例 3	A-ロ	7	0.3	30	正負両極
比較例 4			120		
比較例 5			0.7		
比較例 6	A-ハ	0.1	10	20	正負両極
比較例 7		0.4			
比較例 8		12			
比較例 9	D-ニ			100	正負両極
比較例 10	E-ホ				
比較例 11	F-ヘ				

【0063】なお、表1において、ラミネートフィルム最内層に用いた樹脂は下記の通りである。

【0064】A: CPP (キャストポリプロピレン)

B: PE (ポリエチレン) 変性 CPP

C: LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)

D: マレイン酸変性 LLDPE

E: マレイン酸変性 CPP

F: アクリル酸変性 PE

また、電極端子リード上に施した接着剤層の組成は下記の通りである。

【0065】イ: EPR (エチレンプロピレンゴム) 20重量%、トルエン40重量%、キシレン40重量%からなる混合物を60℃で混合溶解し、表1の組成となるようにジイソプロポキシビス (エチルアセトアセート) チタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0066】ロ: PE変性したCPP20重量%、デカリン10重量%、トルエン70重量%からなる混合物を40℃で混合溶解し、表1の組成となるようにテトライソプロポキシチタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0067】ハ: EPR10重量%、PE変性したCP

P10重量%、デカリン10重量%、トルエン70重量%からなる混合物を40℃で混合溶解し、表1の組成となるようにテトラ-*n*-ブトキシチタンを添加した。塗布後、150℃で1時間乾燥した。

【0068】ニ: マレイン酸変性 LLDPE の100 μm 厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0069】ホ: マレイン酸変性 CPP の100 μm 厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0070】ヘ: アクリル酸変性 PE の100 μm 厚のフィルムを電極端子上下面で向かい合わせに熱溶着した。

【0071】評価

実施例1～27及び比較例1～11の試験電池について、70℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に入れ、720時間後にカールフィッシャー法による水分測定を行った。

【0072】また、実施例1～27及び比較例1～11の電池について、40℃、相対湿度65%の恒温恒湿槽に入れ、理論容量の2時間率放電 (1/2C) において500回の充放電サイクル試験を行い、放電容量の維持

率を測定した。

【0073】結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	水分濃度 (ppm)	放電容量維持率 (%)
実施例 1	3	90
実施例 2	3	90
実施例 3	2	93
実施例 4	5	90
実施例 5	3	90
実施例 6	1	95
実施例 7	4	89
実施例 8	3	91
実施例 9	2	97
実施例 10	5	90
実施例 11	3	90
実施例 12	1	98
実施例 13	3	91
実施例 14	3	91
実施例 15	1	96
実施例 16	2	91
実施例 17	4	90
実施例 18	2	93
実施例 19	3	92
実施例 20	2	92
実施例 21	1	95
実施例 22	4	90
実施例 23	2	91
実施例 24	1	98
実施例 25	3	90
実施例 26	2	91
実施例 27	1	95
比較例 1	12	70
比較例 2	7	78
比較例 3	9	75
比較例 4	9	77
比較例 5	8	75
比較例 6	9	80
比較例 7	7	78
比較例 8	7	77
比較例 9	15	68
比較例 10	15	70
比較例 11	97	30

【0075】表2から明らかなように、オレフィン樹脂の極性向上に頼らず電極端子リードとの密着性を向上させ、且つ、接着剤層及びその上に設置されるオレフィン樹脂層を不用意に厚くせず最適な厚みとした実施例1～27では水分の侵入もきわめて少なく良好なサイクル特性を示すことが確認された。比較例1～8は、層の厚みが最適化されていないことやカップリング剤の量が適当でないことで、実施例と比較して防湿機能でやや劣る。比較例9～11に至っては、用いる樹脂自身の吸湿性のためか、さらに劣る結果が確認された。

【0076】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明においては、外装材との熱溶着部において、耐透湿性を損なうことなく電極端子リードの密着性を十分に確保することが可能であり、これにより防湿機能に優れ、充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される非水電解質二次電池の構成例を示す分解斜視図である。

【図2】本発明が適用される非水電解質二次電池の構成例を示す概略斜視図である。

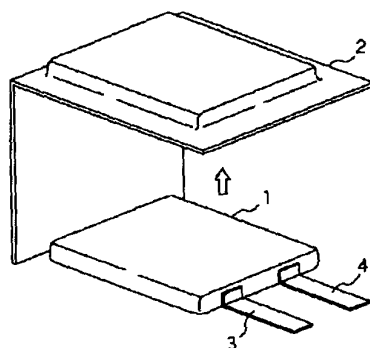
【図3】外装材の熱溶着部を一部破断して示す概略斜視図である。

【図4】負極端子リードの断面図である。

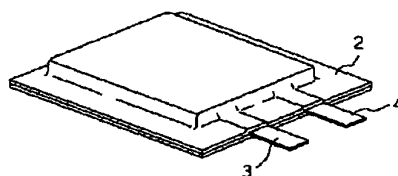
【符号の説明】

1 電池素子、2 外装材、3 負極端子リード、4 正極端子リード、5 オレフィン系接着剤層、6 被覆層、23 熱溶着層

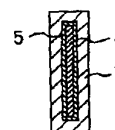
【図1】



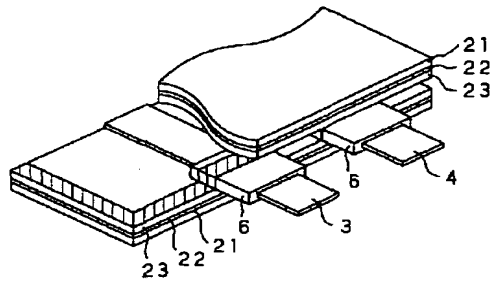
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーム (参考)

Z
B

(72)発明者 原 富太郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム (参考) 5H003 AA03 BB01 BB05
5H011 AA10 AA17 CC02 CC06 CC10
DD13 EE04 FF04 GG01 GG08
HH01 HH02 HH12 KK01 KK02
5H022 AA09 BB11 BB22 CC02 EE03
EE10
5H029 AJ04 AJ05 AJ15 AK02 AK03
AK05 AK18 AL02 AL06 AL07
AL08 AL16 AM00 AM01 AM07
AM11 AM16 BJ04 CJ05 CJ08
CJ22 DJ02 DJ03 DJ05 EJ01
EJ11 EJ12 EJ14 HJ01 HJ04